

(54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITIONS  
(11) KOKOKU SHO60-52098 (24) 18.11.1985 (19) JP  
(65) KOKAI SHO57-95869 (43) 14.06.1982  
(21) Appl. No. SHO55-170489 (22) 03.12.1980  
(71) MITSUBISHI ELECTRIC CORP. (72) Syuichi YAMAGAME, et al.  
(51) Int. Cl.<sup>4</sup> C 04 B 35/00, H 01 B 3/12, H 01 L 41/18

[ABSTRACT]

[PURPOSE]

To obtain a piezoelectric porcelain composition having improved adhesive strength between a transducer and a variety of parts and an improved sensitivity characteristic of an ultrasonic detecting probe.

[CONSTITUTION]

A piezoelectric porcelain composition is formed by addition of 0.02 to 2.0 wt% of aluminum oxide and 0.001 to 0.019 wt% of iron oxide as subcomponents in relation to a total weight into a solid solution represented by a formula of  $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  ( $0.02 \leq x \leq 0.30$ ).

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭 60 - 52098

⑪ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和60年(1985)11月18日

C 04 B 35/00  
H 01 B 3/12  
H 01 L 41/18

1 0 1

7412-4G  
6794-5E  
7131-5F

発明の数 1 (全 3 頁)

⑮ 発明の名称 圧電磁器組成物

⑯ 特 願 昭55-170489

⑰ 公 開 昭57-95869

⑱ 出 願 昭55(1980)12月 3 日

⑲ 昭57(1982) 6 月14日

⑳ 発 明 者 山 亀 修 一 相模原市宮下一丁目1番57号 三菱電機株式会社相模製作  
所内\textcircled{21} 発 明 者 榎 山 公 男 相模原市宮下一丁目1番57号 三菱電機株式会社相模製作  
所内\textcircled{22} 発 明 者 渡 井 久 男 相模原市宮下一丁目1番57号 三菱電機株式会社相模製作  
所内

\textcircled{23} 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

\textcircled{24} 代 理 人 弁理士 大岩 増雄

審 査 官 岡 田 万 里

\textcircled{25} 参 考 文 献 特開 昭49-100600 (J P, A)

1

2

## \textcircled{26} 特許請求の範囲

1 一般式 $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  ( $0.02 \leq x \leq 0.30$ ) を基本組成とする固溶体に、副成分として酸化アルミニウムを全量に対して0.02~2.0重量%添加すると共に酸化鉄を全量に対して0.001~0.019重量% 5 添加してなることを特徴とする圧電磁器組成物。

## 発明の詳細な説明

本発明は、例えば超音波探傷器の超音波探触子用振動子として用いられる圧電磁器組成物に関するものである。

従来のこの種の組成物は、 $(\text{NaLi})\text{NbO}_3$  を基本組成とし、この基本組成物にはより大きな焼結密度と機械的強度を保持させるための酸化アルミニウムが副成分として添加されている。

かかる組成を有する従来の圧電磁器組成物は振動子として分極された後反りが発生するので、振動子と種々の部品との接着強度が弱く、このため超音波探触子の感度特性が低下してしまう欠点があった。

ここに発明者等はこのような従来の欠点を解消すべく鋭意検討を行つたところ、 $(\text{NaLi})\text{NbO}_3$  から成る固溶体に、酸化アルミニウムと酸化鉄とを添加した場合に振動子として用いても反りが小さく、かつ圧電特性が良好な圧電磁器組成物を得

ることができることを見出し、この発明を完成するに至つたものである。

即ち、本発明は、一般式 $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  ( $0.02 \leq x \leq 0.30$ ) を基本組成とする固溶体に、副成分として酸化アルミニウムを全量に対して0.02~2.0重量%添加すると共に酸化鉄を全量に対して0.001~0.019重量%添加せしめてなる圧電磁器組成物である。

そして、本発明によれば、添加した酸化鉄により焼結を促進させることができるので、高密度で機械的強度が大きい圧電磁器組成物を得ことができ、従つて振動子として用いた場合にも反りが非常に小さい上に圧電特性が優れ、しかも品質も安定するのでその製造が極めて容易になる利点を有する。

本発明において、酸化鉄の添加量を0.001~0.019重量%の範囲に限定したのは、0.001重量%未満の場合には焼結促進の効果がなく、また0.019重量%を超える場合には密度が小さくなりかつ圧電特性が劣化することによる。

以下、本発明に係る実験例を詳細に説明する。

先ず、99.5%以上の純度を有する五酸化ニオブ、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、酸化アルミニウム及び酸化鉄の各原料粉末を、所定の割合に

秤量して28種類の試料原料を得た。即ち、主成分のニオブ酸ナトリウム $\text{NaNbO}_3$ とニオブ酸リチウム $\text{LiNbO}_3$ が次表に示すモル分率になり、また酸化アルミニウムが最適添加量である0.5重量%と一定で、かつ酸化鉄が5段階（0, 0.001, 0.010, 0.019重量%）に変化するように上記各原料粉末を秤量し組合わせ28種類の試料原料を得た。この得られた各試料原料を、ナイロンボット及びジルコニアボールを使用したボールミルを用いてアルコールを入れた状態で10時間混合した後乾燥し、約500kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて加圧し、更に高純度のアルミナ磁器中で900℃～1000℃の温度にて3時間仮焼した。次に、各仮焼体をらいかい機にて粗粉碎し、上記した同一のボールミルにて更に20時間粉碎し、再びらいかい機にて1時間混合した後2.5%P.V.A溶液を10%加えて更に30分間混

合し、標準フルイにて課粒した。次に、各課粒を700kg/cm<sup>2</sup>の圧力にてプレス成型して径が24mm、厚さが3.5mmの円盤状成型体を得た後各成型体に、その成型体と同一組成を有し1150℃にて仮焼しかつらいかい機で粗粉碎して得た混合粉をまぶし、この各成型体を高純度のアルミナ磁器に入れ1180℃～1240℃にて3時間焼成した。そして、焼成して得られた各焼成品の両面を研磨し厚さ0.42mmに成形した後該両面に銀電極を焼付け、然る後各焼成品に100℃のシリコンオイル中で54KV/cmの直流電圧を印加して1時間分極を行い、次表に示す28種類の試料を得た。

このようにして得た各試料の密度、反り、その他の特性を調べたところ、次表の如き結果が得ら

表

試料 番号	$\text{NaNbO}_3$ モル分率	$\text{LiNbO}_3$ モル分率	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 重量%	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 重量%	比抵抗率 ( $\text{K}\Omega\text{cm}^2$ )	厚み方向 結合係数	密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	反り $\mu$
1	0.98	0.02	0.5	0	95	0.31	4.44	60
2	"	"	"	0.01	97	0.34	4.48	30
3	"	"	"	0.010	98	0.35	4.50	20
4	"	"	"	0.019	99	0.35	4.50	20
5	0.96	0.04	0.5	0	113	0.33	4.46	60
6	"	"	"	0.001	115	0.35	4.49	30
7	"	"	"	0.010	118	0.36	4.51	20
8	"	"	"	0.019	118	0.36	4.51	20
9	0.92	0.08	0.5	0	124	0.39	4.46	70
10	"	"	"	0.001	127	0.41	4.49	40
11	"	"	"	0.010	130	0.42	4.51	20
12	"	"	"	0.019	130	0.42	4.51	20
13	0.90	0.10	0.5	0	139	0.42	4.46	80
14	"	"	"	0.001	145	0.43	4.51	40
15	"	"	"	0.01	151	0.43	4.53	20
16	"	"	"	0.019	152	0.43	4.53	20
17	0.86	0.14	0.5	0	165	0.43	4.45	80
18	"	"	"	0.001	170	0.44	4.50	40
19	"	"	"	0.010	173	0.45	4.52	20
20	"	"	"	0.019	175	0.45	4.52	20
21	0.80	0.20	0.5	0	208	0.39	4.44	70
22	"	"	"	0.001	213	0.40	4.50	40
23	"	"	"	0.010	216	0.41	4.51	30
24	"	"	"	0.019	218	0.41	4.51	20
25	0.70	0.30	0.5	0	280	0.31	4.45	60
26	"	"	"	0.001	284	0.33	4.49	30
27	"	"	"	0.010	289	0.34	4.51	20
28	"	"	"	0.019	290	0.34	4.52	20

5

上表から明らかなように、試料2~4の如き酸化鉄をそれぞれ0.001, 0.010, 0.019重量%添加したものは、試料1の如き酸化鉄を添加していないものに比べ密度が高く、又反りが小さくなっているのが判る。尚、他の5~28の試料についても全く同様の結果になった。

上記実施例において、酸化アルミニウムの添加量を全て0.5重量%にしたが、この添加量は0.02

6

~2.0重量%の範囲であれば上記したと同様な効果を得ることができる。

以上の説明から明らかなように本発明によれば、高密度で機械的強度が大きい圧電磁器組成物を5を得ることができ、従つて振動子として用いても反りが小さい上に圧電特性が優れており、高周波用圧電材料としての利用価値が大きい。